

# 세제용 고기능성 계면활성제의 개발 및 응용 동향

량문정

배재대학교 분자과학부  
(2009년 1월 30일 접수, 2009년 2월 23일 채택)

## Trend on Development and Application of High Performance Surfactants for Detergents

Moon-Jeong Rang

Division of Molecular Science, Pai Chai University, Daejeon 302-735, Korea  
(Received January 30, 2009; accepted February 23, 2009)

가정용 및 산업용 세정제에 주성분으로 사용되고 있는 계면활성제는 유화, 가용화, 분산, 세정, 습윤, 기포 등의 기본 기능뿐만 아니라 경제성, 인체 및 환경 안전성의 요건을 충족해야 하며, 최근에는 지속가능발전이라는 관점에서 계면활성제의 제조 및 사용환경조건에서 원료자원, 에너지, 폐기물을 가능한 절약하여야 한다. 이러한 사회적 경제적 환경변화에 부응하기 위하여 새로운 고기능 계면활성제 개발이 활발하게 이루어지고 있으며, 현재까지 기존 계면활성제의 분자 구조 조정에 의한 용해성 및 계면활성 증가 그리고 혼합 계면활성제 시스템에 의한 계면활성 상승작용에서 괄목할 만한 성과가 이루어 졌다. 본 총설에서는 최근에 도출된 다양한 연구개발 결과 중 기술적 발전 및 산업화 응용측면에서 의미가 있는 고기능 계면활성제들의 개발 및 응용현황에 대하여 논의한다.

The surfactants applied in household detergents and industrial cleansers should satisfy the requirement of not just the basic function such as emulsification, solubilisation, dispersion, detergency, wetting and foaming, but also the economical efficiency and the safety to human and environment. In the viewpoint of the sustainable development, the surfactants, moreover, have to reduce raw materials and energy consumption and waste disposal when they are being manufactured and also consumed for their purposes. New high-performance surfactants have been extensively studied and developed in order to respond the change in social and economical environment. Noticeable progresses have been achieved so far, which are the significant increase in solubility and surface activity through the minor modification of existing surfactant molecular structure and the synergistic increase in a surface activity shown in the mixed surfactant system of anionic and cationic surfactants. In this review, the important and meaningful progresses achieved recently in technological advance and practical application will be summarized and discussed.

**Keywords:** high-performance surfactant, branched alkyl sulfate, 2-phenyl LAS, mixed micelle, catanionic surfactant

### 1. 서 론

계면활성제는 한 분자 내에 친수성기와 친유성기를 동시에 가지고 있는 화합물로서 자연생태계에 존재하거나 또는 합성에 의해 만들어져 그 종류는 수 만 가지 이상이 된다. 계면활성제는 유화, 가용화, 분산, 세정, 습윤, 기포, 대전방지, 살균 등의 기능을 가지고 있어 세제, 섬유, 화장품, 의약품, 식품, 페인트, 농약, 제지, 광업, 윤활유, 토목, 건축, 고무, 플라스틱, 석유채취, 토양개생 등 다양한 산업분야에서 활용되고 있다.

특히 위생과 청결의 목적으로 사용하는 가정용 및 산업용 세제에는 계면활성제가 주성분으로 함유되어 세정 등의 핵심적인 역할을 하고 있다. 계면활성제가 가정용 및 산업용 세제에 사용되기 위해서는 여러 가지 요건을 충족시켜야 한다. 즉 세제는 사용특성상 사용량이 많고

가격이 비교적 저가이기 때문에 사용되는 계면활성제는 경제적인 비용으로 대량 생산이 가능하여야 한다. 또한 세제는 사용과정 중 인체에 접촉될 수 있고 사용 후에는 물과 함께 하수를 통해 배출이 되기 때문에 사용시 인체에 접촉 및 흡수 시에도 독성 및 자극성을 유발하지 않아야 하며 하수를 통해 배출되어도 하수처리시설과 자연생태계에서 쉽게 분해되어 수질환경에 미치는 영향이 적어야 한다.

세제용 계면활성제는 fatty alcohol sulfate와 alkyl benzene sulfonate가 각각 1933년과 1947년에 상업적으로 대량 생산이 되어 세제에 사용되기 시작한 후[1], synthetic alcohol sulfate, ethoxylated alcohol sulfate, secondary alkane sulfonate, alpha-olefin sulfonate, methyl ester sulfonate, alcohol ethoxylate, alkyl phenyl ethoxylate, alkyl polyglucoside, alkyl glucosamide 등 세제용 계면활성제의 요건을 충족시키는 다양한 종류의 새로운 구조 또는 기존 구조를 약간 변화시킨 계면활성제들이 개발되어 왔다[2,3]. 그리고 성능 및 물성의 향상을 위하여 여러 종류의 계

**Table 1. Requirements for Ideal Surfactants for Detergents[2]**

Requirements	Conditions
Low Cost	Cheap feedstocks Simple synthetic process
Easy Availability	Abundant and renewable feedstocks
Easy Biodegradation	Easy degradation in waste water treatment or in river
Safety	Safe to human and aqua Lives
High surface activity	High hydrophobicity Low CMC (critical micelle concentration) Low surface/interfacial tension
High solubility	Soluble in cold water or in hard water Low Krafft temperature

면활성제를 혼합 사용하기도 하며, 상승작용을 최대화하기 위한 새로운 계면활성제들도 활발하게 개발되었다.

최근에는 세제용 계면활성제의 개발과 응용이 기본 성능, 경제성, 인체 및 환경 안전성뿐만 아니라 자원 및 에너지를 절약하는 관점으로 고기능 계면활성제가 활발하게 연구되고 있다. 본 총설에서는 응용 측면에서 의미가 있는 계면활성제들의 개발 및 응용현황에 대하여 논의한다.

## 2. 본 론

### 2.1. 세정기능강화 계면활성제

#### 2.1.1. 세정기능의 계면활성제에게 요구되는 조건

최근의 사회적, 과학기술적 중요 이슈의 하나는 지속가능성(sustainability)으로 현재 지구환경에서 주어진 자원을 효율적으로 활용함으로써 지속적인 생존과 발전에 필요한 자원들과 오염되지 않은 환경을 후손들에게 물려 주자는 것이다. 이러한 이슈는 세제산업의 지속 가능한 발전(sustainable development)에도 영향을 주어 세제에 사용하는 계면활성제의 조건이 과거보다 자원을 절약하고 환경친화적인 면이 강화되었다(Table 1)[2]. 즉, 풍부한 자원 또는 재생 가능한 자원을 활용한 저렴한 원료를 이용하여 간단한 제조공정으로 경제적이 생산이 가능하면서 인체 및 수생(水棲)생물에 대한 안전성이 높고 쉽게 생분해되어야 한다는 종전의 기본 요건에 추가하여, 최근에는 사용환경에서 높은 계면활성을 나타내어 적은 양을 사용하여도 세정의 목적을 달성할 수 있고 또한 사용환경에서 소모되는 에너지를 절감할 수 있어야 한다는 요건이 중요하게 제시되었다.

세제를 사용하는 물의 온도가 낮거나 칼슘 및 마그네슘 등 금속이온이 많은 경수(hard water)에서는 계면활성제가 충분히 용해되지 않거나 불용성 침전을 형성하게 되어 투입된 계면활성제의 일부만 계면활성제의 역할을 하게 된다. 이러한 문제점 때문에 과거에는 실제 세정목적에 필요한 양보다 많은 계면활성제를 투입하여 왔으나, 찬물(cold water) 및 경수에 대한 용해성에 우수한 계면활성제를 사용하는 경우에는 계면활성제의 사용량을 감소시킬 수 있어 계면활성제의 제조에 필요한 자원 및 에너지의 절약뿐만 아니라 계면활성제가 하수에 배출되는 양이 감소되어 하수처리에 필요한 에너지와 환경에 미치는 영향도 감소하게 된다. 또한 계면활성제가 찬물에서도 쉽게 용해되어 세정기능을 충분히 나타낸다면 세정시 물의 온도를 종전보다 낮출 수 있어 물을 가온할 필요가 없게 되고 따라서 그만큼 에너지를 절감할 수 있다. 이는 세탁온도가 40~60 °C인 미국 및 유럽에서는 세탁온도를 상온으로 낮춤으로써 에너지 절감효과가 매우 크다.

세제 중에 함유되어 있는 계면활성제 농도가 종전 세제보다 2배 이상 높은 농축세제는 아시아지역에서 시작되어 미국유럽으로 확산되어 가고 있다. 농축세제는 세정시 사용량이 감소됨에 따라 세제의 포장용기의 부피가 획기적으로 감소하는 데, 결과적으로 포장용기절감에 따른 자원사용 및 용기폐기물의 절감뿐만 아니라 운송 및 보관공간의 절감으로 에너지와 비용절감효과가 크다. 일반세탁세제는 200온스 용기제품으로 64회 세탁을 할 수 있는 반면, 3배 농축세탁세제는 32온스 용기제품으로 32회 세탁을 할 수 있어, 1회 세탁시 세제의 사용량은 1/3로 감소하게 된다. 미국의 거대 할인점업체인 Wal-Mart는 2008년 5월부터는 농축세제를 판매한다고 발표하였으며, 이와 같은 조치로 북미지역에서 향후 3년간 850백만 개의 농축세제 판매시 45백만 kg의 플라스틱, 1.6백만 liter의 물, 2백만 liter의 디젤유, 59백만 kg의 종이박스를 절감할 것으로 예상하였다[4].

일반적인 계면활성제는 Krafft 온도(수용액에서 계면활성제가 결정형태로 침전하기 시작하는 온도)가 높아 계면활성제의 농도가 높아지면 상온에서 침전되기 때문에 농축세제를 제조하기 위해서는 별도의 가용화제(hydrotrope)를 투입해야 하는 등 여러 가지 문제점이 있었다. 따라서 Krafft 온도가 낮아서 높은 농도에서도 유동성 있는 균일한 용액상을 유지하는 계면활성제는 농축액상세제의 제조에 있어서 필수불가결한 성분이다.

계면활성제의 계면활성이 크다면 적은 양으로도 만족스러운 세정효과를 나타낼 수 있다. 계면활성제사용량의 감소는 자원 및 에너지의 절약과 더불어 환경에 미치는 영향도 감소하게 된다. 높은 중량효율(weight efficiency)의 세정효과를 위해서는 계면활성제의 소수성(hydrophobicity)이 커서 낮은 농도에서도 마이셀을 형성하거나(critical micelle concentration: CMC) 계면이나 표면에 흡착하여 계면/표면장력을 상당히 낮추어야 한다.

이와 같은 계면활성제의 조건을 충족시키기 위해 다양한 계면활성제들이 개발되어 왔고 실용성 측면에서 의미가 있는 세정기능강화 계면활성제의 개발을 다음에 논의한다.

#### 2.1.2. Branched Alkyl Sulfate

계면활성제의 계면활성을 높이기 위해서는 계면활성제의 소수성을 증가시켜야 하는데 이를 위해서는 일반적으로 계면활성제 소수성기의 알킬 탄소사슬(alkyl carbon chain) 길이를 증가시켜야 한다. 알킬 탄소사슬이 길어지면 임계마이셀농도(CMC)가 낮아지면서 계면활성이 상승하지만, 반면에 물에 대한 용해성이 낮아지고 Krafft온도가 높아지고 경수에서 쉽게 불용성 침전을 형성하는 문제점이 발생하게 된다. 예를 들면 sodium alkyl sulfate의 Krafft온도가 sodium dodecyl sulfate (C12)는 38 °C, sodium tetradecyl sulfate (C14)는 48 °C, sodium hexadecyl sulfate (C16)는 57°C로 급격하게 상승하고 상온에서의 물에 대한 용해성이 급격히 하강하기 때문에 세제의 응용성이 상당히 제한되게 된다[5].

계면활성제의 알킬 탄소사슬이 증가되는 경우에 발생하는 용해성 하강하는 문제는 계면활성제분자에 새로운 친수기인 ethylene oxide를 추가로 삽입하는 방법으로 오래 전부터 해결해 왔다. 예를 들면 sodium hexadecyl sulfate (C16)분자에 ethylene oxide를 1몰을 부가하면 Krafft온도는 57 °C에서 36 °C로, 2몰을 부가하면 24 °C로 하강하게 된다[5]. 하지만 ethylene oxide가 부가되면 계면활성제의 친수성이 급격하게 증가하면서 소수성기의 알킬 탄소사슬이 증가하는 효과를 상쇄시켜 전체적으로 계면활성제의 계면활성은 증가하지 않는 문제점이 있다. 또한 ethylene oxide부가에 따른 계면활성제의 분자량 상승 때문에 중량기준의 계면활성효과는 오히려 감소하게 된다

Table 2. Processes for Long Chain Alcohol[6]

	Raw Material	Long Chain Alcohol		
		Type	Homologs	Linearity (%)
Hydrogenation	Fatty Acid Methyl Ester	Linear	Even	100
Ziegler	Ethylene	Linear	Even	100
SHOP (Shell OX)	Ethylene i-Olefins	Semi-branched	Even & Odd	75
Conventional OXO	Ethylene α-Olefins	Branched	Odd	50~60
Condea OXO	Paraffins i-Olefins	Branched	Even & Odd	40~50

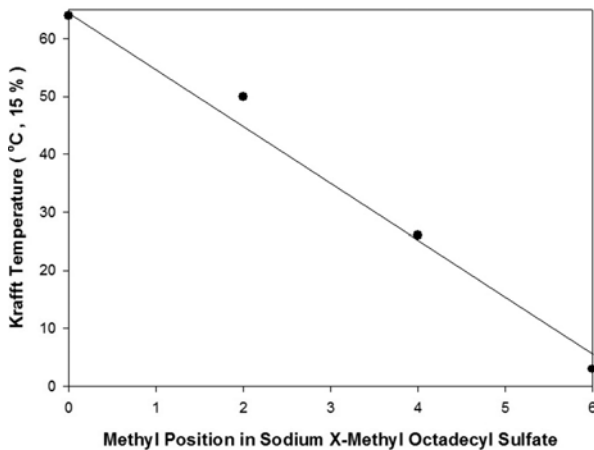
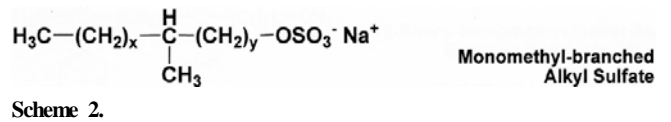


Figure 1. Kraftt temperature vs. position of methyl in sodium x-methyl octadecyl sulfate (15% aqueous solution)[12].

계면활성제의 알킬 탄소사슬의 길이를 증가시키면서도 물에 대한 용해성을 유지시키는 새로운 방법은 일반적으로 직쇄(linear chain)형태인 소수성기를 측쇄(branched chain)형태로 변경하는 것이다. 일반적으로 alkyl sulfate 계면활성제는 장쇄 알코올(long chain alcohol)을 sulfuric acid 또는 oleum으로 sulfonation시킨 후 NaOH같은 알칼리로 중화시켜 제조하는 데, 이때 사용되는 장쇄 알코올은 야자유, 팜유 등으로부터 유래되는 fatty acid, fatty methyl ester를 이용하거나 석유로부터 유래된 ethylene, olefin을 이용하여 다양한 제조공정에 따라 직쇄 또는 측쇄형태로 합성된 것이다(Table 2)[6]. Ethylene 또는 olefin을 이용한 SHOP, OXO process에서 합성된 장쇄 알코올들은 야자유, 팜유 등으로부터 유래되는 장쇄 알코올보다 경제적으로 생산할 수 있다는 장점이 있지만, 여러 개의 methyl 또는 ethyl기가 측쇄형태로 결합되어 있을 뿐만 아니라 탄소원자의 개수도 흡수인 경우가 대부분이기 때문에 계면활성이 우수하지 않고 자연계에서 용이하게 생분해 되지 않는 문제점이 있다. 계면활성제의 수용액에서 계면활성제가 결정형태로 침전하기 시작하는 온도인 Kraftt 온도는 계면활성제분자들이 형성하는 결정(crystal)의 격자 에너지(lattice energy)에 의해 결정된다. 계면활성제분자들이 서로 가깝게 충전(packings)되어 있을수록 분자간의 상호작용이 크게 되어 이들을 분리시키는 데 필요한 격자 에너지는 증가한다. 길고 직쇄 형태의 알킬 사슬을 가진 계면활성제의 경우는 분자들이 쉽게 밀착 충전됨으로써 분자간의 상호작용이 크게 되어 쉽게 결정구조를 형성하고, 따라서 Kraftt온도는 높게 되고 찬물에 대한 용해성이 떨어진다



[7]. 반면에 측쇄 알킬 사슬을 가진 계면활성제는 분자구조의 특성상 입체장애(steric hindrance)효과로 분자들간의 접근이 쉽지 않아 결정구조가 잘 형성되지 않기 때문에 Kraftt 온도가 낮고 또 물에 쉽게 용해된다는 장점이 있다. 이러한 특성에서 착안하여 Cripe 등은 기존 alkyl sulfate 계면활성제의 직쇄형 알킬 사슬 (linear alkyl sulfate; scheme 1)을 변경하여 한 개의 methyl기가 측쇄결합되어 있는 구조를 가진 새로운 계면활성제인 monomethyl-branched alkyl sulfate (scheme 2) 개발하였다 [8-10].

한 개의 methyl기만 측쇄결합되어 있는 계면활성제는 완전 직쇄형태의 계면활성제에 비하여 생분해도에도 차이가 없을 뿐만 아니라, 특히 methyl기의 측쇄결합 위치를 알킬 사슬의 말단에서 떨어진 중앙으로 이동시킨 경우 입체장애에 효과가 커지게 되어 Kraftt온도가 급격하게 낮아지고, 물에 대한 용해성도 상승하고 경수에서도 불용성침전을 형성하지 않는다(Figure 1)[11,12].

새로운 구조의 alkyl sulfate를 제조하기 위한 mid-chain monomethyl-branched alcohol 제조공정은 P&G과 Shell에 의해 개발되었다[13,14]. 개발된 공정은 linear olefins을 제올라이트 촉매를 이용하여 선택적인 이성체화를 시켜 monomethyl-branched olefins을 제조한 후 SHOP (Shell Higher Olefin Process)에 의해 장쇄 알코올을 제조하는 것이다. 이는 기존의 SHOP공정에 제올라이트 촉매공정 하나만을 추가 함으로써 상업화 생산이 비교적 용이하다.

결과적으로 과거 수십 년 동안 사용되어 온 탄소원자 12~14개의 linear alkyl sulfate에 비하여, 탄소원자 14~17개의 mid-chain monomethyl-branched alkyl sulfate 계면활성제는 탄소사슬이 길어짐에 따라 계면활성이 상승하고, mid-branched monomethyl에 의해 찬물과 경수에 대한 용해성이 우수하여 highly soluble alcohol sulfate (HSAS) 계면활성제라는 이름으로 농축세제 등에 성공적으로 적용되었다.

Methyl branching에 의한 계면활성제의 용해성향상이라는 기술은 계면활성제의 부분적인 구조변경에 의한 고기능화가 가능하기 때문에 2-methyl branched alkyl sulfate (Shell Chemicals, scheme 3), 2-methyl acyl isethionate (Huntsman, scheme 4) 등이 다양한 신규 계면활성제들이 개

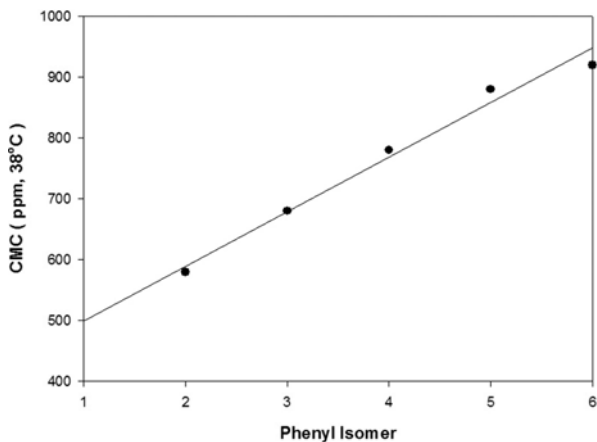
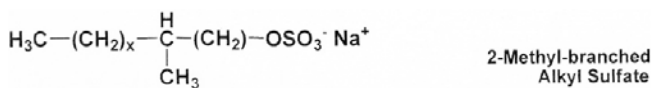
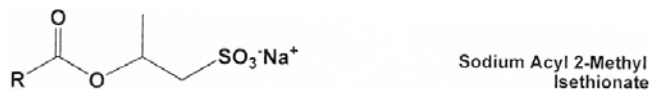


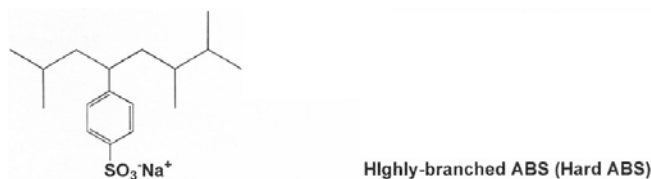
Figure 2. Influence of phenyl group position of sodium linear dodecyl benzene sulfonate on critical micelle concentration at 38 °C[22].



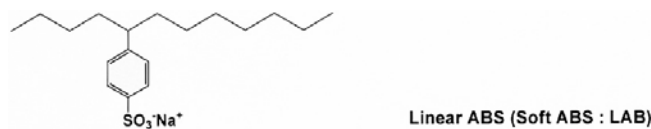
Scheme 3.



Scheme 4.



Scheme 5.



Scheme 6.

발되었다[15,16]

2.1.3. Branched Alkyl Benzene Sulfonate

Alkyl benzene sulfonate (ABS) 계면활성제는 1946년에 P&G의 Tide 세탁세제에 처음 사용되기 시작한 후, 우수한 세정효과와 가격경쟁력으로 인해 전세계 세정제품에 활발하게 사용해 왔다. 초기에 사용된 alkyl benzene sulfonate는 propylene을 중합한 tetrapropylene에 benzene을 부가 반응시켜 얻어진 branched alkyl sulfonate (tetrapropylene benzene sulfonate; scheme 5)의 구조를 가지고 있어, 하수처리가 제대로 되지 않았던 당시에 생활하수가 유입되어 하천에서 생분해 되지 않고 거품을 발생시키는 등 수질오염의 주요 원인 중 하나가 되었다[17]. 자연계에서 쉽게 생분해 되지 않아 hard ABS라고 불렀던 초기의 highly branched alkyl sulfonate는 1960년대 중반 이후에는 사용되지 않고, 대신에

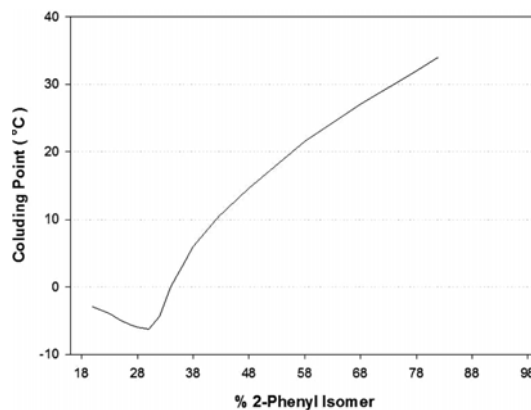


Figure 3. Clouding temperature vs. composition of 2-phenyl isomer of sodium linear dodecyl benzene sulfonate for 20% aqueous solutions [24].

n-paraffins을 부분 탈수소화시켜 얻어진 n-olefins을 benzene과의 alkylation 반응으로 만들어진 linear alkyl benzene sulfonate (LAS; scheme 6)가 1961년부터 세제에 사용되기 시작하였다. 생분해가 용이하게 되어 soft ABS라고도 불리는 LAS계면활성제는 수 많은 계면활성제들 중 전세계적으로 가장 많이 사용되고 있으며, 이와 같은 이유로 계면활성제로서의 기능뿐만 아니라 인체 및 환경에 대한 안전성에 관해 폭넓고 심도 있는 연구를 통해 성능과 안전성이 입증되어 40년 이상 세제류에 주 계면활성제로 사용되어 왔다[18].

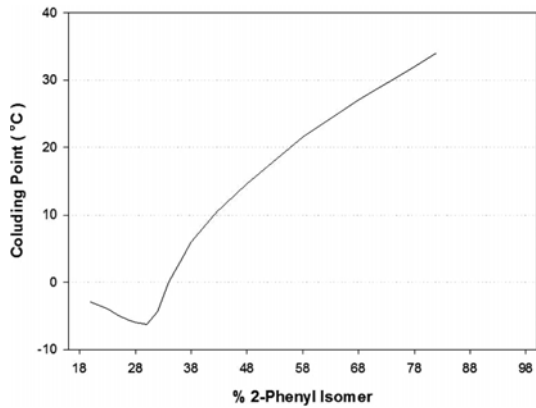
세제류에 사용되는 LAS는 일반적으로 탄소원자 10~13개의 직쇄 알킬 사슬에 phenyl기가 2,3,4,5,6 등의 다양한 위치에 결합되어 있는 구조를 가진 혼합물계면활성제로써, HF, AlCl<sub>3</sub> 또는 zeolite촉매를 사용하는 benzene과 n-olefins의 alkylation반응 공정에서 제조된 LAS는 internal phenyl isomer (4,5,6-phenyl)들이 50~70%, terminal phenyl isomer (2,3-phenyl)들이 30~50% 혼합되어 있다[19]. 이러한 조성의 LAS는 일반적으로 찬물에서의 용해성은 우수하지만 경수에서는 불용성침전을 형성하는 치명적인 문제점이 있어 LAS를 세제에 사용시에는 반드시 불용성침전생성의 원인이 되는 칼슘 및 마그네슘이온을 봉쇄하는 인산염 또는 제올라이트 등의 builder를 함께 사용하여야 한다는 것이다[20].

Van Os 등은 LAS의 phenyl기의 결합위치에 따른 계면활성을 연구결과 phenyl기가 알킬 사슬의 internal 위치에서 terminal 위치방향으로 갈수록 CMC가 낮아지는, 즉 계면활성이 증가하는 것을 밝혀냈다(Figure 2) [21,22]. 또한 P&G의 Cripe 등은 internal phenyl isomer들은 terminal phenyl isomer에 비하여 칼슘이온과 쉽게 불용성 침전을 형성하고 계면활성도 감소한다고 발표하였다[22]. 그리고 Perales 등은 terminal phenyl isomer가 internal phenyl isomer보다 쉽게 생분해 된다는 확인하였다[23]. 이와 같은 연구결과는 LAS의 2-phenyl isomer함량이 증가함에 따라 경수안정성뿐만 아니라 계면활성과 생분해성도 증가하는 것을 보여 주지만, 반면에 Krafft온도가 상승하여 찬물에 대한 용해성이 현저하게 떨어지는 문제점이 있다(Figures 3,4)[24,25].

Figure 4에서 보여주는 C12 LAS의 phenyl기 결합위치변화에 따른 물에 대한 용해도 변화는 계면활성제의 구조형태에 따라 달라지는 결정내 충전(crystal packing)형태의 차이로 유래된 것이다. 2-Phenyl isomer (scheme 7)는 알킬 사슬의 거의 말단에 phenyl기가 위치하므로 거의 직쇄형태의 분자처럼 결정격자 내 충전계수(packaging factor)가 높게 되어 분자들간의 상호작용이 크게 되면서 결국 물에 대한 용해성은 적어지게 된다. 하지만 4-phenyl isomer (scheme 8)의 경우는 propyl (C3)과

**Table 3. Comparison of Compositions of MLAS and LAS and Their Physical Properties[12]**

Surfactant Type	MLAS	LAS
2,3-Phenyl isomers	> 95%	30% (HF Process)
Total carbon chain	C10~13	C10~13
CMC	50 ppm	110 ppm
Alkyl chain type	40~60% Methyl branched	> 90% Linear
Krafft temp (°C, 1%)	6~7	0~3



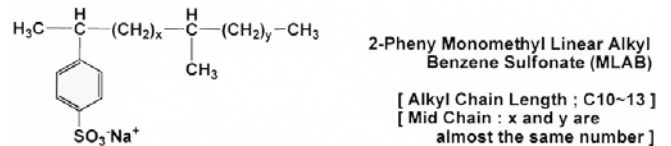
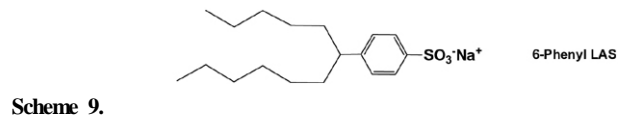
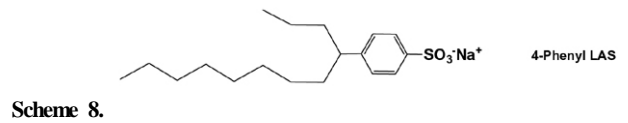
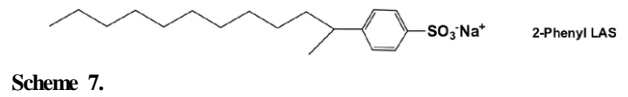
**Figure 4. Solubility of phenyl isomer of sodium linear dodecyl benzene sulfonate at room temperature[25].**

octyl (C8)의 길이가 상당히 다른 두 개의 비대칭성 알킬 사슬로 인해 결정격자 내 충전 계수가 낮아져서 분자들간의 거리가 멀게 되어 상호 작용이 작아 지면서 물에 대한 용해성이 급격하게 증가하게 된다. 6-phenyl isomer (scheme 9)는 pentyl (C5)과 hexyl (C6)의 길이가 서로 유사한 두 개의 대칭성 알킬 사슬로 인해 결정격자 내 충전 계수가 높아져서 물에 대한 용해성이 급격하게 감소하게 된다. 즉 알킬 사슬의 비대칭효과는 4-phenyl isomer가 가장 크기 때문에 물에 대한 용해성이 가장 큰 것이다[25].

계면활성이 큰 2-Phenyl LAS의 용해성문제를 해결하기 위해 P&G의 Scheibel 등은 2-phenyl LAS의 알킬 사슬에 branched methyl기를 도입함으로써 Krafft 온도를 낮출 수 있는 새로운 구조의 계면활성제를 개발하였다[25-28]. 이는 2.1.2에서 branched alkyl sulfate와 마찬가지로 한 개의 methyl기가 알킬 사슬의 중간에 측쇄결합된 mid-chain monomethyl 형태의 2-phenyl LAS (scheme 10)이다. 알킬 사슬의 중간 위치에 methyl기를 측쇄 결합시킴으로써 계면활성제분자들의 결정 내 충전정도가 감소하여 Krafft 온도가 낮아지고 물에 대한 용해성을 증가하고, 또한 경수에 대한 용해성이 증가한 것이다.

기존의 LAS와 기본적인 구조를 일부 변경하였다고 하여 modified linear alkyl benzene sulfonate (MLAS)라고 불리는 MLAS의 상업적 생산을 위해 P&G와 UOP과 공동으로 새로운 공정이 개발되었다. 개발된 공정은 기공이 큰 체(sieve)를 이용하여 paraffin으로부터 midchain monomethyl paraffin을 분리하고 이를 부분 탈수소화시켜 monomethyl olefins을 제조한 후 shape-selective solid catalyst (HF-treated mordenite,  $\beta$ -zeolite, fluorided montmorillonite)를 이용한 benzene과의 alkylation 반응에 의해 2-phenyl isomer 함량이 80% 이상 함유한 mid-chain monomethyl linear alkyl benzene을 제조하는 것이다[29-31].

새로운 공정으로 제조된 MLAS는 기존의 HF공정에 의해 제조된 LAS에 비하여 2,3-phenyl isomer 함량은 95% 이상으로 매우 높고,



CMC는 1/2 이하로 낮아지며(Table 3), 찬물에서의 용해성도 우수하고 경수에서도 불용성침전을 형성하지 않아 계면활성제의 손실을 상당히 감소시킬 수 있어 전체적으로는 계면활성제의 중량기준효율성이 증가하고 따라서 계면활성제의 사용량을 감소시킬 수 있다[12,19]. CMC를 기준으로 본다면 계면활성제의 사용량을 1/2로 감소시킬 수 있다. 40년 이상 사용해온 기존의 LAS를 대체할 수 있는 MLAS는 세정성능뿐만 아니라 경제성, 자원절약, 환경안전성 측면에서 획기적인 새로운 계면활성제로 농축세제 등에 성공적으로 적용되고 있다.

**2.2. 혼합 계면활성제 시스템**

**2.2.1. 혼합 계면활성제 시스템의 상승작용**

세제에 사용하는 계면활성제는 일반적으로 하나의 분자구조를 가진 화합물이 아니고 야자유 또는 석유로부터 유래한 탄소 사슬의 길이가 여러 가지로 분포되어 있는 동족체(homolog) 혼합화합물형태로 사용된다. 그리고 세제로서 갖추어야 할 세정력, 기포력, 용해성, 경수안정성, 경제성 등의 요구 사항들은 한 가지 구조의 계면활성제만으로는 모두 충족시킬 수 없기 때문에 두 가지 이상의 계면활성제들을 혼합하여 사용하는 경우가 대부분이다. 서로 다른 구조의 계면활성제들을 적절하게 혼합하여 사용하였을 때 각각의 계면활성제가 가지고 있는 결점을 상호 보완하는 효과를 나타내는 경우가 일반적이지만, 경우에 따라서는 계면활성 등의 특성이 급격하게 변하는 상승작용현상이 나타남에 따라 혼합 계면활성제 시스템에 대한 연구가 활발하게 시도되었다[32-36]. 상승작용현상은 구조가 다른 계면활성제들간의 상호작용의 특성 및 강도에 따라 혼합시스템의 최종 물리화학적 특성이 증가하는

양의 상승작용(positive synergism)이, 또는 오히려 감소하는 음의 상승작용(negative synergism; antagonism)이 나타난다. 이와 같이 혼합 계면활성제 시스템에서 구조가 다른 계면활성제들 사이의 상호작용에서 가장 큰 영향을 미치는 것은 계면활성제의 친수기들 사이의 상호작용이다. 즉 동일한 이온성을 띄는 계면활성제들 사이의 또는 이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제들 사이의 상호작용보다는 이온성으로서 반대인 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제사이의 상호작용이 매우 크기 때문에 상승작용현상이 매우 현저하게 나타난다.

특히 적절하게 선택된 혼합 계면활성제 수용액은 단독 계면활성제 수용액에 비해 CMC가 수십~백배 정도로 낮아지고 표면장력도 상당히 낮아지는 전형적인 계면활성의 상승작용을 보인다[37-39]. 계면활성제는 CMC 이상의 농도에서 마이셀(micelle)을 형성하는 데 서로 다른 종류의 계면활성제를 혼합한 경우에는 다른 종류의 계면활성제분자들로 혼합구성된 혼합 마이셀(mixed micelle)을 형성한다. 서로 다른 계면활성제들 사이에 상호인력작용이 강하면 이들 계면활성제분자들은 서로 결합하여 한 개의 분자처럼 행동하고 함께 혼합 마이셀을 형성한다. 따라서 혼합 마이셀을 구성하고 있는 서로 다른 계면활성제분자들의 개수의 비율(molar ratio)은 1:1에 가깝게 된다. 상호인력작용이 약하거나 오히려 반발력이 존재하면 서로 다른 계면활성제분자들은 독립적으로 행동하기 때문에 혼합 마이셀을 구성하고 있는 서로 다른 계면활성제분자들의 개수의 비율은 1:1이 아니게 된다.

2종의 혼합 계면활성제 시스템의 경우 Rubingh은 정규용액이론(regular solution theory)를 기본으로 하여 혼합 마이셀에 존재하는 2종 계면활성제의 비율을 구하고 이를 이용하여 2종 계면활성제간의 molecular interaction parameter  $\beta^M$ 를 산출하는 식들을 유도하였다 [38,40].

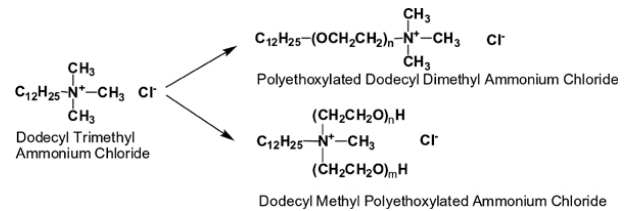
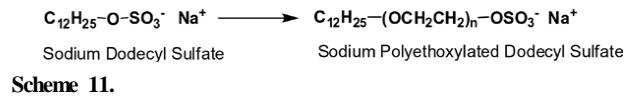
$$\frac{(X_1^M)^2 \ln(\alpha C_{12}^M / X_1^M C_1^M)}{(1 - X_1^M)^2 \ln[(1-\alpha)C_{12}^M / (1 - X_1^M)C_2^M]} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{\ln(\alpha C_{12}^M / X_1^M C_1^M)}{(1 - X_1^M)^2} = \beta^M \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서  $X_1^M$ 은 마이셀 중 계면활성제 1의 몰분율,  $\alpha$ 는 수용액 중 계면활성제 1의 몰분율,  $C_1^M$ ,  $C_2^M$ ,  $C_{12}^M$ 는 각각 계면활성제 1, 2, 혼합물들의 CMC이다.  $\beta^M$ 의 절대값이 클수록 상호작용이 크다는 의미이고,  $\beta^M$  값이 음(negative)인 경우는 2종의 계면활성제분자들간의 상승효과의 상호작용(synergistic interaction)을, 양(positive)인 경우는 대항효과의 상호작용(antagonistic interaction)을, 그리고 영(zero)인 경우는 상호작용이 없다는 것을 의미한다.

### 2.2.2. 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제의 혼합 시스템

음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제의 혼합 시스템에서는 음이온 계면활성제의 (-)전하와 양이온 계면활성제의 (+)전하 사이에 강한 정전기적 인력에 의해 1:1 equimolar complex를 형성하게 되는데, cationic surfactant라고 불리우는 이 equimolar complex는 친수성인 양이온그룹과 음이온그룹의 강한 상호작용으로 전하가 상쇄되면서 친수성이 없어지고 소수성만 증가하게 된다[41,42]. 따라서 통상 cationic surfactant는 친수성은 없고 소수성만 매우 높기 때문에 물에 녹지 않고 침전하여 계면활성제로서의 기능을 상실하게 되는 음의 상승작용이 나타난다. 대표적인 예는 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate와 양이온 계면활성제인 dodecyl pyridinium chloride로부터 형성된 cationic surfactant는 수용액상에서 침전이 형성함을 보여준다[43,44].



Scheme 12, 13.



따라서 혼합 계면활성제 시스템에서 친수성 양이온그룹과 음이온그룹의 강한 상호작용으로 형성된 cationic surfactant가 물에 용해되면서 높은 계면활성을 나타내는 시스템에 대한 연구가 다양하게 시도되었다[37,38]. 대표적인 방법은 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제의 equimolar mixture system이 아닌 어느 한쪽의 계면활성제를 과량 함유하는 방법으로, 물불용성 equimolar complex가 과량의 계면활성제 마이셀 및 응집체에 용해되면서 전체적으로 균일용액을 형성하게 되는 데 이 경우에는 계면활성제혼합에 따른 계면활성의 상승효과가 크지 않다.

또 다른 방법은 계면활성제분자에 정전기적 상호작용과 상관없는 비이온성 친수성기를 추가하는 것이다. 예를 들면 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate의 소수성기에 ethylene oxide를 부가함으로써 친수성이 강화된 ethoxylated sodium dodecyl sulfate (scheme 11)를 일반 양이온 계면활성제와 혼합하는 것이다. 또는 양이온 계면활성제인 dodecyl quaternary ammonium chloride의 소수성기에 ethylene oxide를 부가하거나(scheme 12) 또는 4급 암모늄 친수성기에 ethylene oxide를 부가하여 만들어진 polyethoxylated dodecyl quaternary ammonium chloride (Akzo Nobel, scheme 13)를 일반 음이온 계면활성제와 혼합하는 것이다. 계면활성제의 소수성기 또는 친수성기에 ethylene oxide기를 도입하는 방법은 혼합 계면활성제의 상용성(compatibility)때문에 ethylene oxide의 부가 몰수가 적어도 2~4 또는 5 이상이어야 한다. 이 경우 polyethoxylated surfactant와 일반 계면활성제의 equimolar complex는 불용성 침전을 형성하지는 않지만, polyethoxylated surfactant의 친수성이 지나치게 크기 때문에 계면활성의 상승효과가 크지 않다.

4급 암모늄염 양이온 계면활성제의 친수성그룹에 ethylene oxide 대신에 propylene oxide 또는 hydroxyethyl기(scheme 14)를 부가하는 방법도 있으나 이 경우도 음이온 계면활성제를 과량으로 사용하여야 하며 계면활성의 상승 효과가 크지 않다[45,46].

계면활성제의 친수성을 적당한 수준까지만 상승시키는 방법으로 4급 암모늄염 양이온 계면활성제를 기본구조로 하여 음이온 계면활성제와의 정전기적상호작용 후에도 친수성을 유지하도록 4급 암모늄의 head group에 결합된 한 개의 methyl기를 glyceryl type의 polyhydroxyl group (scheme 15)로 대체한 새로운 양이온 계면활성제를 합성하여 이를 음이온 계면활성제와 혼합시 계면활성 상승효과가 있음이 보고되었다[39,47].

Table 4. Physical Properties of Aqueous Solutions with Various Mole Ratios of SDS/DGDAC Mixtures[47]

Mole ratio of mixture		Appearance (25 °C)	Krafft temperature (°C)	Hardness tolerance (ppm)
SDS	DGDAC			
0	1.00	Transparent	< 0	> 5000
1.00	1.10	Bluish trans.	< 0	> 5000
1.00	1.00	Bluish trans.	< 0	> 5000
1.00	0.90	Bluish trans.	< 0	> 5000
1.00	0.75	Transparent	< 0	> 5000
1.00	0.50	Transparent	< 0	> 5000
1.00	0.25	Transparent	< 0	446
1.00	0.10	Transparent	< 0	415
1.00	0.01	Transparent	7/12	385
1.00	0	Transparent	8/15	369

\*Appearance and Krafft temperature 1.0 wt% solution

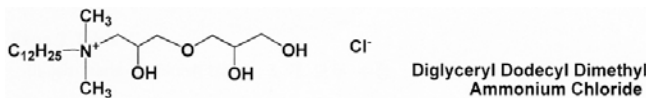
Hardness tolerance; by adding 10,000 ppm CaCl<sub>2</sub> to 0.5 wt% solution

Table 5. Surface-active Parameters for Aqueous Solutions of SDS, DGDAC, SDS/DGDAC Equimolar Mixture at 25 °C[38,37]

System	CMC (mol/Kg)	$X_{DGDAC}^M$	$\beta^M$
SDS	$7.3 \times 10^{-3}$	-	-
DGDAC	$6.9 \times 10^{-3}$	-	-
SDS/DGDAC (mole ratio 1 : 1)	$9.6 \times 10^{-5}$	0.4865	-17.20

\*  $X_{DGDAC}^M$  : Mole fraction of DGDAC in a mixed micelle

$\beta^M$  : Molecular interaction parameter of surfactant mixture.



Scheme 15.

Glyceryl기가 2개 부가된 dodecyl dimethyl diglyceryl ammonium chloride (DGDAC)는 2단계로 합성되는데, 먼저 glycerol과 epichlorohydrin을 반응시켜 diglyceryl chloride를 합성한 다음, 이를 N, N-dimethyl dodecylamine과 반응시켜 4급화시킨다.

Monoglyceryl계 양이온 계면활성제(monoglyceryl cetyl dimethyl ammonium chloride)와 음이온 계면활성제(sodium octyl sulfate)의 equimolar mixture는 일부 농도에서 침전을 형성하였으나[48], diglyceryl계 양이온 계면활성제(DGDAC)와 음이온 계면활성제(sodium dodecyl sulfate; SDS)의 equimolar mixture는 침전을 생성하지 않고 50 nm~1 μm크기의 vesicle을 함유한 반투명 균일성상을 보였으며, 이것은 monoglyceryl기 보다는 diglyceryl가 친수성이 크기 때문에 침전하지 않는 안정한 집합체를 형성한 것으로 판단된다.

또한 DGDAC자체는 Krafft온도가 낮고 경수에 대한 안정성이 매우 높을 뿐만 아니라 SDS에 DGDAC를 소량 혼합 시에도 Krafft 온도를 현저하게 낮출 수 있고 경수안정성을 상승시킬 수 있다(Table 4). DGDAC와 SDS의 equimolar mixture에 대한 계면활성특성결과는 강한 상승작용을 보여 준다(Table 5). DGDAC/SDS 1:1 혼합물은 각각의 계면활성제의 CMC보다 현저하게 낮은 CMC (약 1/70배)를 나타내며, 식 (2)를 이용하여 계산한 결과 혼합 마이셀 중 DGDAC의 몰분율( $X_{DGDAC}^M$ )은 0.4865로서, SDS와 DGDAC 분자사이에 정전기적 인력작용으로 인해 equimolar complex를 형성하고 따라서 혼합 마이셀 중의 DGDAC와 SDS 분자가 거의 1:1 비율로 구성되어 있다는 것을 알 수

있다. 그리고 molecular interaction parameter  $\beta^M$ 는 -17.2가 되어 강한 상호작용이 존재함을 알 수 있다. DGDAC분자에서 diglyceryl기 대신에 methyl기로 대체되고 음이온이 bromide인 dodecyl trimethyl ammonium bromide (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br)는 SDS와 혼합시  $\beta^M$ 는 -25.5로 보고 되었으나 이 혼합 시스템은 쉽게 물불용성 침전을 형성한다[38]. 따라서 SDS와 DGDAC의 equimolar mixture는 물불용성 침전을 형성하지 않으면서도 상호인력작용이 매우 큰 경우라고 판단된다.

Diglyceryl계 양이온 계면활성제인 DGDAC는 친수성이기인 glyceryl기로 인해 SDS에 소량 혼합 시에도 물에 대한 용해성과 경수안정성을 상승시키고 기포를 안정화시키는 장점이 있기 때문에, 일반 음이온 계면활성제와 다양한 비율로 혼합하여 사용할 수 있어 세제류에 응용가능성이 높다.

### 3. 결 론

가정용 및 산업용 세정제에 주성분으로 사용되고 있는 계면활성제는 alkyl sulfate, alkyl benzene sulfonate 등이 경제성과 대량생산가능성으로 인해 오랫동안 사용되어 왔으나, 지속가능발전이라는 새로운 사회적 환경에 부응하는 새로운 고기능 계면활성제의 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 하지만 세제에 사용되는 계면활성제의 기본요건은 경제성과 대량생산가능성에 충족하도록 화학구조가 비교적 단순하고 또한 제조공정이 경제적이어야 하는 제약 조건이 있다.

기존에 범용적으로 사용중인 음이온 계면활성제의 구조를 기본으로 하여 monomethyl branching 또는 선택적 이성체화 등의 부분적인 조정을 함으로써 낮은 임계마이셀농도, 찬물 및 경수에서의 용해성 상승 등 중량대비 계면활성성능을 획기적으로 향상시킬 수 있었다. 또한 두 가지 이상의 계면활성제를 혼합사용시의 상승효과를 극대화하기 위해 음이온 계면활성제와 혼합 시에도 불용성 침전을 형성하지 않는 양이온 계면활성제의 개발도 이루어졌다. 이 경우도 마찬가지로 기존의 양이온 계면활성제를 기본으로 하여 적절한 친수성기를 추가 도입함으로써 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제사이의 강한 정전기적 인력으로 생성된 equimolar complex인 catanionic surfactant은 물에 침전하지 않고 높은 계면활성을 보였다.

비교적 단순한 구조를 가진 계면활성제는 분자구조와 계면활성과의 상관관계에 대한 보다 면밀한 분석과 해석을 통한 분자구조의 적절한 조정만으로도 기존 계면활성제보다 계면활성이 우수한 또는 새로운 기능을 가진 고기능성 계면활성제의 개발이 가능하다고 판단된다.

## 참고 문헌

1. E. Smulders, *Laundry Detergents*, 4, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002).
2. M. J. Rang, *Proc. 14<sup>th</sup> Symp. Colloid and Interface Chemistry*, 195, Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry (2008).
3. M. S. Showell, *Handbook of Detergents Part D: Formulation*, 51, Taylor & Francis, Boca Raton, Florida (2006).
4. C. Watkins, *Inform*, 18,780, AOCS Press, Champaign, Illinois (2007).
5. M. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3<sup>rd</sup> ed, 216, John Wiley & Sons, New Jersey (2004).
6. W. Dolkemeyer, *Proc. 4<sup>th</sup> World Conf. Detergents*, ed. A. Cahn, 149, AOCS Press, Champaign, Illinois (1999).
7. J. H. Clint, *Surfactant Aggregation*, 153, Blackie & Sons, London (1992).
8. U. S. Patent 6,020,303 (2000).
9. U. S. Patent 6,060,443 (2000).
10. U. S. Patent 6,008,181 (2000).
11. T. A. Cripe, Future Surfactants for Laundry Products, presented at the New Horizons for the 21st Century Conference, Williamsburg, Virginia (1998).
12. J. Scheibel, *J. Surfact. Deterg.*, **7**, 319 (2004).
13. U. S. Patent 5,849,960 (1998).
14. U. S. Patent 6,150,322 (2000).
15. W. W. Schmidt, Surfactant Performance as a Function of Hydrophobe Branching, presented at 6<sup>th</sup> World Surfactants Congress, CESIO, Berlin, Germany (2004).
16. G. A. Smith and P. Anantaneni, New Water Soluble Isethionates for Personal Care, presented at SODEPEC2008, Lake Buena Vista, Florida (2008).
17. M. J. Scott and M. N. Jones, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1508**, 253 (2000).
18. D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3<sup>rd</sup> ed., 29, John Wiley & Sons, New Jersey (2006).
19. G. Bailley, J. J. Scheibel, K. L. Kott, R. T. Hartshorn, D. S. Connor, and M. Stamans, *Proc. 5<sup>th</sup> World Conf. Detergents*, ed. A. Cahn, 115, AOCS Press, Champaign, Illinois (2003).
20. J. Brent, Standing out from the Crowd New Surfactant Molecules Create Competitive Opportunities, presented at 6<sup>th</sup> World Surfactants Congress, CESIO, Berlin, Germany (2004).
21. N. M. Van Os, R. Kok, and T. A. B. M. Bolsman, *Tenside Surf. Deterg.*, **29**, 175 (1992).
22. J. Burckett, St. Lournat, D. Connor, T. Cripe, K. Kott, J. Scheibel, R. Stidham, and R. Reilman, *Proc. 5<sup>th</sup> World Surfactants Congress*, 716, CESIO, Firenze, Italy (2000).
23. J. A. Perales, M. A. Manzano, M. C. Garrido, D. Sales, and J. M. Quiroga, *Biodegradation*, **18**, 567 (2007).
24. L. Cohen, R. Vergara, A. Moreno, and J. L. Berna, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **72**, 115 (1995).
25. D. L. Smith, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 837 (1997).
26. WIPO Patent WO 99,005,242 (1999).
27. WIPO Patent WO 99,005,243 (1999).
28. WIPO Patent WO 99,005,244 (1999).
29. WIPO Patent WO 02,092,737 (2002).
30. WIPO Patent WO 99,007,656 (1999).
31. U. S. Patent 6,187,981 (2001).
32. U. S. Patent 6,448,458 (2002).
33. J. F. Scamehorn, *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series **311**, American Chemical Society, Washington, DC (1986).
34. P. M. Holland and D. M. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series **501**, American Chemical Society, Washington, DC (1992).
35. K. Ogino and M. Abe, *Mixed Surfactant Systems*, Surfactant Science Series **46**, Marcel Dekker, New York, NY (1993).
36. A. Khan and E. Marques, Catanionic Surfactants, In *Specialist Surfactants*, ed. I. D. Robb, 37, Blackies Academic and Professional, London (1997).
37. M. Abe and J. F. Scamehorn, *Mixed Surfactant Systems*, 2<sup>nd</sup> ed., Surfactant Science Series **124**, Marcel Dekker, New York, NY (2005).
38. S. G. Dixit and P. Naik, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2<sup>nd</sup> ed., ed. P. Somasundaran, 1190, Taylor & Francis, Boca Raton, Florida (2006).
39. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3<sup>rd</sup> ed., 379, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2004).
40. J. J. Choi, W. G. Cho, and M. J. Rang, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 799 (2008).
41. D. N. Rubingh, *Solution Chemistry of Surfactants*, ed. K.L. Mittal, **1**, 337, Plenum, New York, New York (1979).
42. C. Frese, S. Ruppert, H. Schmidt-Lewerkuhne, K. P. Wittern, R. Eggers, V. B. Fainerman, and R. Miller, *J. Colloid and Inter. Sci.*, **267**, 475 (2003).
43. V. B. Fainerman and E. H. Lucassen-Reynolds, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **96**, 295 (2002).
44. K. L. Stellner, J. C. Amante, and J. H. Harwell, *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 186(1988).
45. J. C. Amante, J. F. Scamehorn, and J. H. Harwell, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 243 (1991).
46. U. S. Patent 6,864,220 (2005).
47. U. S. Patent 6,004,922 (1999).
48. J. J. Choi and W. G. Cho, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **25**, 23 (2008).
49. K. Tsuchiya, J. Ishikake, T. S. Kim, T. Ohkubo, H. Sakai, and M. Abe, *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 139 (2007).